

磁気体積効果の集団電子理論 (有限温度)

— Curie 温度の圧力依存性および熱膨脹への磁氣的寄与 —

信州大・理 寺 尾 洵
勝 木 渥

(6 月 18 日受理)

§ 1. 序 論

以前, われわれは絶対零度での磁気体積効果を集団電子モデルで論じ, 自発体積磁歪, 強制体積磁歪, 磁化の圧力依存性に対する諸表式を 0°K で与えた。その際, われわれは, 体積磁歪が磁化した状態および磁化していない状態における集団電子系の cohesive stress の差に比例していると考え, また, 系の体積変化はバンド巾の変化, 実効交換積分の変化およびバンド全体としてのエネルギー・レベルのシフトとしてあらわれるが, バンド全体としてのシフトは強磁性状態と常磁性状態とで同じであると仮定し, また状態密度曲線はバンド巾の変化に従って一様に伸び縮みするがその形は変えないと仮定した。このようにして得た表式により, fcc 鉄族遷移金属の 3d バンドの基本的特性を保持した最も簡単なものとみなされる階段型状態密度関数を用いて fcc Fe-Ni 合金系に対して自発体積磁歪等を計算し, その各組成に対する計算結果が熱膨脹曲線から評価された自発体積磁歪の組成依存性を定性的によく再現していることをみた。また, われわれの 0°K での強制体積磁歪の表式が, 金属・合金のこれまで観測されたそれぞれの最低温度での強制体積磁歪が, 稀薄な Pd-Fe 合金を唯一の例外として, すべて正 (磁化の圧力依存は負) である事実と合致するものであることをみた。¹⁾⁻³⁾

この論文では, 上記 0°K での理論を有限温度に拡張して, Curie 温度の圧力依存性, 各温度における自発体積磁歪, 熱膨脹係数への磁氣的寄与, 強制体積磁歪についての表式を与え, これを前記階段型状態密度関数に適用して各電子濃度 (むしろホール濃度) に対してこれら磁気体積効果の諸量を計算して, これを, 対応する fcc Fe-Ni 系におけるこれら諸量の実験と比較する。

§ 2. においては, われわれの議論の意味をはっきりさせるために, 上記磁気体積効果諸量についての熱力学的関係を検討しておく。

§ 3.において，集団電子モデルでの，これら諸量に対する表式をみちびき，与える。§ 4.では，階段型状態密度関数を用いて数値計算をおこない，結果を実験と比較する。

§ 2. 熱力学的諸関係

1. 磁化率と圧縮率

温度，体積，圧力，磁化，磁場をそれぞれ T, V, p, M, H とするとき，ある温度での定圧および定積磁化率ならびに定磁場および定磁化圧縮率

$$\left. \begin{array}{ll} \text{定圧磁化率:} & \chi_p \equiv (\partial M / \partial H)_{p,T} \\ \text{定積磁化率:} & \chi_v \equiv (\partial M / \partial H)_{v,T} \end{array} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{ll} \text{定磁場圧縮率:} & \kappa_H \equiv -\frac{1}{V} (\partial V / \partial p)_{H,T} \\ \text{定磁化圧縮率:} & \kappa_M \equiv -\frac{1}{V} (\partial V / \partial p)_{M,T} \end{array} \right\} \quad (2)$$

の間には

$$\chi_p \kappa_M = \chi_v \kappa_H \quad (3)$$

の関係が成立つ。また体積は T, p, M の関数であるから

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{H,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{H,T} + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{M,T},$$

従って

$$\kappa_H = \kappa_M + \frac{\chi_p}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_{p,T}^2 \quad (4)$$

(4)を用いて(3)を書き直すと，

$$\chi_p = \frac{\chi_v}{1 - \frac{\chi_v}{\kappa_M V} \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_{p,T}^2},$$

(5)

$$\kappa_H = \frac{\kappa_M}{1 - \frac{\chi_V}{\kappa_M V} \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)^2_{P,T}}$$

実験的に観測される量は χ_p または κ_H であり、理論的に計算される量はむしろ χ_V または κ_M であるから、(5) は計算量 χ_V , κ_M を用いて観測量 χ_p , κ_H を表わす式になっている。体積磁歪に密接に関係した量 $(\partial V / \partial M)_{P,T}$ が (5) の右辺の分母に平方の形であらわれていることに注意すべきである。この分母が正であることが、磁気体積効果に関する系の安定性の条件を与える。この場合 $(\partial V / \partial M)_{P,T}$ の符号如何によらず、つねに $\chi_p > \chi_V$, $\kappa_H > \kappa_M$ である。これは磁場をかけたとき磁化以外の自由度として体積があり、圧力をかけたとき体積以外の自由度として磁化があり、この“余分の”自由度を変化させることによって、磁化を大きく、または、体積を小さくするということで、当り前の結果である。 κ_H と κ_M との間には系が安定である限りこういう関係が成立つ。ある種の合金では、常磁性温度領域での圧縮率 κ_{para} を強磁性温度領域にまで外挿したとき、強磁性領域での圧縮率 κ_{ferro} より大きくなるものがある (たとえば, 27.5 at.% Cu-Ni⁴⁾, 79.5 at.% Pd-Ni⁵⁾)。磁場をかけないときの κ_{para} は $\kappa_M (M=0)$ とみなされ、 κ_{ferro} は $\kappa_H (H=0)$ とみなされるから、もし κ_{para} の延長を強磁性領域での κ_M とみなすなら、 $\kappa_M > \kappa_H$ となって熱力学関係に反する。従って、少なくともこのような場合には、磁氣的相転移が、磁気状態の外にも何か系の状態の重大な変化を伴っておこるのであらうと思われる。

2. 自発体積磁歪

温度 T , 磁化 M で熱平衡状態にある系の体積 V は3つの部分に分けられる。すなわち、

$$V(T, M) = V_0 + \delta V_T + \delta V_M \quad (6)$$

ここで、 V_0 は $T=0$, $M=0$ のときの仮想的な体積、 δV_T は $M=0$ のままで $T=0$ から $T=T$ まで系の状態を変化させる仮想的な過程での体積の増分、 δV_M は温度一定 ($T=T$) のまま、 $M=0$ から $M=M$ (温度 T での M の平衡値) まで系の状態を変化させる仮想的な過程での体積の増分である。われわれは、この $\delta V_M / V(T, M)$ を温度 T での自発体積磁歪 ω_S とよぶことにする。すなわち

$$\omega_S \equiv \delta V_M / V(T, M) = \delta V_M / V_0 \quad (7)$$

ただし、ここで第3式では $V(T, M)$ と V_0 の差を無視した。Gibbs の自由エネルギー

$G(T, p, M)$ を用いれば

$$\delta V_M = (\partial \Delta G(T, p, M) / \partial p)_{T, M}$$

ただし,

$$\Delta G(T, p, M) \equiv G(T, p, M) - G(T, p, 0).$$

(8)

(6) は次の式にも書ける。

$$V(T, M) = V_0 + V_0 \int_{(M=0)}^T r_T dT + \int_{(T=T)}^M \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_T dM. \quad (6')$$

ここで r_T は $M=0$ のときの熱膨脹係数である。(6') の第3項の積分は $T=$ 一定という仮想的な径路に沿ってのものである。だから各温度における強制体積磁歪を、その温度における M の平衡値をとることによって M の関数とみなし、それから $(\partial V / \partial M)^{eq}$ (添字 eq は M の平衡値についてのものであることを示す) を求めて、それを 0 から M まで積分しても自発体積磁歪にはならない。積分径路がちがうからである。

3. 熱膨脹係数

(6') を T について微分することにより

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V_0 r_T + \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \int_0^M \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_T dM \right\}_p \quad (9)$$

を得る。(9) の第2項の被積分関数もまた T の関数であることに留意すれば

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= r_T + \frac{V(T, M)}{V_0} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_p^{eq} \left(\frac{\partial \omega_H}{\partial H} \right)_p \frac{1}{\chi_p(T)} \\ &\quad + \int_0^M \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_T \right\}_p dM \\ &= r_T + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_p^{eq} \left(\frac{\partial \omega_H}{\partial H} \right)_p \frac{1}{\chi_p(T)} \\ &\quad + \int_0^M \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_T \right\}_p dM. \end{aligned} \quad (9')$$

ここで $(\partial M / \partial T)^{eq}$ は M の平衡値についての温度微分を意味し、 $(\partial \omega_H / \partial H)$ は強制体積

磁歪係数で、温度 T 、磁化 M で平衡状態にある系に磁場 H をかけたときの単位磁場あたりの体積増加率である。なお、第 2 式から第 3 式にうつるとき、 V_0 と $V(T, M)$ との差を無視した。(9) の第 2 項、第 3 項が熱膨脹への磁氣的寄与であるが、強制体積磁歪に関係した第 2 項だけでなく、仮想的な等温関係における $(\partial V / \partial M)_T$ の温度依存性を含む第 3 項があらわれていることに注意すべきである。

4. やや立入った検討

熱膨脹係数の熱力学的関係をインバーの熱膨脹異常との関係でも少し立ち入ってしらべてみる。

定磁場熱膨脹係数 γ_H と $(\partial p / \partial T)_{V, H}$ との間には

$$\gamma_H = \kappa_H \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, H} \quad (10)$$

の関係が熱力学的に成立つから、もし κ_H を比例定数とみなすことができれば、われわれは γ_H を論ずる代りに $(\partial p / \partial T)_{V, H}$ を、したがって、系の 2 つの状態の体積差をそれらの状態の圧力差で、論ずることができる。われわれが自発体積磁歪として論じてきたもの、また論じようとするものは、まさに強磁性状態と常磁性状態における集団電子系の圧力差である。

さて、Helmholtz の自由エネルギー $F(T, V, H)$ を用いれば、圧力 p は、

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, H} = - \left(\frac{\partial F^{\text{lat}}}{\partial V} \right)_{T, H} - \left(\frac{\partial F^{\text{el}}}{\partial V} \right)_{T, H} = p^{\text{lat}} + p^{\text{el}} \quad (11)$$

で与えられる。ここで系は格子と電子系とに分離可能であると仮定し、各部分系の自由エネルギーを F^{lat} 、 F^{el} 、分圧を p^{lat} 、 p^{el} であらわした。これは電子-格子相互作用を電子系および格子系のエネルギー・スペクトルの修正としてとりこみ得るなら可能である。

(a) 格子に対しては、自由エネルギーは

$$F^{\text{lat}} = E_0(V) + kT \sum_q \ln (1 - e^{-\hbar \omega_q / kT}) \quad (12)$$

と書ける。ここで $E_0(V)$ は 0°K での格子のエネルギーであり、 $\hbar \omega_q$ は波数 q のフォノンのエネルギーである。Grüneisen の関係が成立つと仮定すれば

$$p^{\text{lat}} = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_{T, H} + \Gamma \frac{U^{\text{lat}}}{V} \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial p^{\text{lat}}}{\partial T}\right)_{V,H} = \Gamma \frac{C_V^{\text{lat}}}{V} \quad (14)$$

を得る。ここで U^{lat} は格子振動のエネルギー（零点振動を除く）

$$U^{\text{lat}} = \sum_q \hbar \omega_q (e^{\hbar \omega_q / kT} - 1)^{-1} \quad (15)$$

であり、 C_V^{lat} は格子の定積比熱である。 Γ は Grüneisen の parameter

$$\Gamma = -(\partial \ln \omega_q / \partial \ln V) \quad (16)$$

で、すべての q に対して同じ値をもち、かつ温度に依らぬとされている。一般に $\Gamma > 0$ であり、(14) は r_H に格子からの普通の寄与を与える。

(b) 電子系に対しては、自由エネルギーは

$$F^{\text{el}} = n\zeta - kT \sum_{k,\sigma} \ln \{1 + e^{(\zeta - \epsilon_{k,\sigma})/kT}\} + \frac{1}{2} \alpha M^2 \quad (17)$$

で与えられる。最後の項は相互作用の効果を正しく勘定するために必要である。ここで n は電子の総数、 ζ はあるエネルギー原点から測った化学ポテンシャル、 $\epsilon_{k,\sigma}$ はそのエネルギー原点から測った波数 k 、スピン $\sigma (= \pm)$ なる一電子状態のエネルギーである。 σ -スピン・バンドの底のエネルギーを ϵ_{σ}^B 、 ϵ_{σ}^B から測った化学ポテンシャルを ζ'_{σ} 、一電子状態のエネルギーを ϵ'_{σ} とすると、

$$\left\{ \begin{array}{l} \zeta = \zeta'_{\sigma} + \epsilon_{\sigma}^B, \\ \epsilon_{k,\sigma} = \epsilon'_{k,\sigma} + \epsilon_{\sigma}^B, \\ \Delta \zeta^{\text{eq}} = \zeta'_+ - \zeta'_- = \epsilon_-^B - \epsilon_+^B = 2\mu_B \alpha M + 2\mu_B H, \end{array} \right.$$

ただし α は分子場係数、 $\Delta \zeta^{\text{eq}}$ は（平衡状態での）exchange splitting である。(17) を変形すれば

$$F^{\text{el}} = n\epsilon^B + n_+ \zeta'_+ + n_- \zeta'_- - \frac{1}{2} \alpha M^2 - MH \\ - kT \sum_k^{(+)} \ln \{1 + e^{(\zeta'_+ - \epsilon'_{k,+})/kT}\}$$

$$-kT \sum_k^{(-)} \ln \{ 1 + e^{(\zeta' - \epsilon'_{k,-})/kT} \} \quad (17')$$

ただし $\epsilon^B = (\epsilon_+^B + \epsilon_-^B)/2$ であり, n_+ , n_- はそれぞれ+, - スピンをもつ電子の数 ($n_+ + n_- = n$), また k についての和はそれぞれ+, - スピン状態についてするものとする。

1) 磁化の存在しないとき, すなわち, 常磁性状態で $H=0$ のときは,

$$F_{\text{para}}^{\text{el}} = n\zeta - kT \sum_{k,\sigma} \ln \{ 1 + e^{(\zeta - \epsilon_k)/kT} \} \quad (18)$$

$$= n\epsilon^B + n\zeta' - kT \sum_{k,\sigma} \ln \{ 1 + e^{(\zeta' - \epsilon'_k)/kT} \} \quad (18')$$

このとき, 電子系の分圧は

$$p_{\text{para}}^{\text{el}} = -n \left(\frac{\partial \zeta}{\partial V} \right)_{T,H} + \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} (U_{\text{para}}^{\text{el}} - n\zeta) \quad (19)$$

$$= \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} (U_{\text{para}}^{\text{el}} - n\epsilon^G) - n \left(\frac{\partial \epsilon^G}{\partial V} \right)_{T,H}, \quad (19')$$

ここで ϵ^G は, エネルギー原点から測った, バンドのエネルギー・レベルの重心のエネルギーである。また

$$\Gamma^{\text{el}} = - \left(\frac{\partial \ln |\zeta - \epsilon_k|}{\partial \ln V} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial \ln |\zeta' - \epsilon'_k|}{\partial \ln V} \right)_{T,H}$$

は, 波数 k のすべてに対して同じ値をもち, 温度に依らないと仮定した。この仮定が成立つとき, 状態密度曲線は, 系の体積が変化するとき, その形を変えずに一様に伸び縮みする。以前の論文^{1~3)} でわれわれがやり, またこの論文の計算においてもおこなう状態密度曲線の形の体積依存性についての仮定は, 上記の仮定に対応している。前論文の記号法を用いれば, $\Gamma^{\text{el}} = -VW'/W$ である。ここで W はバンド巾, W' はその体積微分である。一般に体積が増すときバンド巾はちぢむから $\Gamma^{\text{el}} > 0$ である。 $U_{\text{para}}^{\text{el}}$ は電子系のエネルギーで,

$$U_{\text{para}}^{\text{el}} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \zeta)/kT} + 1}$$

である。バンドが完全に満ちていない限り $U_{\text{para}}^{\text{el}} < n\epsilon^G$ であるから (19') の第1項は負となる。 ϵ^G の体積変化が無視できれば (あるいは $\partial\epsilon^G/\partial V > 0$ であれば) $p_{\text{para}}^{\text{el}} < 0$ となり、電子系の分圧は cohesive stress として作用する。(19), (19') より

$$\left(\frac{ep_{\text{para}}^{\text{el}}}{\partial T}\right)_V = -n \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial V} \right)_T \right\}_V + \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_V \right] + \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} C_{V\text{para}}^{\text{el}} \quad (20)$$

$$= -n \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \epsilon^G}{\partial V} \right)_T \right\}_V + \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} \left(\frac{\partial \epsilon^G}{\partial T} \right)_V \right] + \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} C_{V\text{para}}^{\text{el}} \quad (20')$$

(20')において、体積一定のとき ϵ^G は温度によらぬ、すなわち、温度は一電子状態の電子の分布にのみ関与し、一電子状態のエネルギー・レベルの決定には関与しない、と仮定すれば、 $(\partial\epsilon^G/\partial T)_V = 0$ となり、結局

$$\left(\frac{\partial p_{\text{para}}^{\text{el}}}{\partial T}\right)_V = \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} C_{V\text{para}}^{\text{el}} \quad (20'')$$

となる。(20'')の右辺は正であり、これから期待される熱膨脹への寄与は正であり、低温で T に linear となる。

2) 磁化が存在する場合は、(17') から、 $m = (n_+ - n_-)/2$, $M = 2m\mu_B$, $J = \mu_B^2 \alpha$, $J' \equiv (\partial J / \partial V)_{T, H, m}$ を用いて

$$p_{(m)}^{\text{el}} = -n \left(\frac{\partial \zeta}{\partial T} \right)_{T, H} + \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} (U_{(m)}^{\text{el}} - n\zeta) - 2m^2 J' - 4Jm \left(\frac{\partial m}{\partial V} \right)_{T, H} + \left\{ n_+ \left(\frac{\partial \zeta'_+}{\partial m} \right)_{T, V, H} + n_- \left(\frac{\partial \zeta'_-}{\partial m} \right)_{T, V, H} \right\} \left(\frac{\partial m}{\partial V} \right)_{T, H} \quad (21)$$

を得る。

Curie 温度以下で自発磁化 $M = 2m\mu_B$ をもつ強磁性状態と、その温度での仮想的な磁化

のない状態とで、化学ポテンシャルは共通だと想定すれば (むしろ、強磁性状態とを共通するような磁化のない状態を仮想すれば)

$$\begin{aligned}
 \Delta p &\equiv p_{(m)}^{\text{el}} - p_{\text{para}}^{\text{el}} \\
 &= \frac{\Gamma^{\text{el}}}{V} (U_{(m)}^{\text{el}} - U_{\text{para}}^{\text{el}}) - 2m^2 J' \\
 &\quad - 4mJ \left(\frac{\partial m}{\partial V} \right)_{T,H} \\
 &\quad + \left\{ n_+ \left(\frac{\partial \zeta'_+}{\partial m} \right)_{T,V,H} + n_- \left(\frac{\partial \zeta'_-}{\partial m} \right)_{T,V,H} \right\} \left(\frac{\partial m}{\partial V} \right)_{T,H} \quad (22)
 \end{aligned}$$

強磁性および仮想的常磁性状態で p^{lat} は共通、かつ定磁化圧縮率 κ_M も同じだと見なせるとすれば、自発体積磁歪 ω_S は

$$\omega_S = \kappa_M \Delta p \quad (23)$$

であたえられる。0°K での飽和強磁性 ($m = n/2$) の場合、 $(\partial m / \partial V) = 0$ であるから、(22) 式はわれわれの第1論文の¹⁾(9)式と一致する。

強磁性の場合、 $(\partial p / \partial T)_{V,H}$ は

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,H} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,M} + \left(\frac{\partial p}{\partial M} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{V,H} \quad (24)$$

と書ける。右辺第2項を書き直せば

$$\left(\frac{\partial p}{\partial M} \right)_{T,H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{V,H} = \frac{1}{V \kappa_M} \left(\frac{\partial V}{\partial M} \right)_{P,T} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{V,H}$$

であり $(\partial M / \partial T)_{V,H} < 0$ であるから、この項の符号は $(\partial V / \partial M)_{P,T}$ の符号で決まる。すなわち、 $(\partial V / \partial M)_{P,T} > 0$ のとき、(24) の第2項は負となる。

5. Curie 温度の圧力依存性

一般的には、強磁性の消失は1次の相転移または2次の相転移としておこる。

1次の相転移としておこる場合、自由エネルギーの連続性から

$$\delta \theta_1 / p = \Delta V / \Delta S \quad (25)$$

を得る。ここで $\delta\theta_1$ は圧力 p をかけたことによる 1 次転移温度 θ_1 の上昇, ΔV , ΔS はそれぞれ θ_1 における強磁性状態での体積, エントロピーから常磁性状態でのそれらを差引いたものである。 $\Delta S < 0$ であるから, $\delta\theta_1$ の符号は Curie 点における自発体積磁歪の符号と逆である。

2 次の相転移としておこる場合, エントロピーまたは体積の連続性から (または, 1 次相転移の ΔS , $\Delta V \rightarrow 0$ の極限として),

$$\delta\theta_2/p = \theta_2 \Delta r / \Delta c_p = \Delta \kappa_H / \Delta r \quad (26)$$

を得る。ここで $\delta\theta_2$ は圧力 p をかけたことによる 2 次転移温度 θ_2 の上昇, Δr , Δc_p , $\Delta \kappa$ は, それぞれ θ_2 における強磁性状態での体膨張係数, 単位体積あたりの定圧熱容量, 定磁場圧縮率から常磁性状態でのそれらを差引いたものである。 $\Delta c_p > 0$ であるから $\delta\theta_2$ の符号は Δr , つまり異常 (磁氣的) 熱膨張の符号とつねに同じである。また, $\Delta \kappa_H > 0$ であることが出てくる*。

§ 3. 集団電子モデル

自由エネルギーを

$$F(T, V, M) = F(T, V, 0) + \Delta F(T, V, M) \quad (27)$$

とあらわすと, 集団電子モデル (Stonerモデル) では

$$\Delta F = \int_0^m \Delta \zeta(m') dm' - 2m^2 J - 2m\mu_B H \quad (28)$$

である。ここで $m = M/2\mu_B = (n_+ - n_-)/2$ で J は実効交換相互作用である。 $\Delta \zeta(m')$ はこの集団電子系に仮想的な磁化 m' をもたせたときの, 各スピン・バンドの底から測った化学ポテンシャルの差 ($\zeta'_+ - \zeta'_-$) であって, 状態密度の形と $m' = 0$ のときの ζ' によってきまる量である。

系の体積変化の, 一電子エネルギー状態におよぼす影響について, 次のことを仮定する。
すなわち,

仮定 1: 系の体積変化は, エネルギー・レベルに全体としての shift を与えるであろうが, この shift は系の磁氣的状態 — (仮想的な) 常磁性状態か, 強磁性状態か — にはよ

*) この熱力学的推論と, 文献 4), 5) での実験結果とは矛盾している。

らない。これは (19) の $(\partial \zeta / \partial V)_{T_H}$ と (21) の $(\partial \zeta / \partial V)_{T_H}$ とを等しいと仮定することに対応する。

仮定 2 : 系の体積変化は、バンド巾 W を変化させるが、このとき状態密度の形は変化しないで一様に伸び縮みするだけだと仮定する。これは、電子系で Grüneisen の関係が成立つと仮定することに相当する。

更に、バンド巾 W と実効交換相互作用 J について、次の仮定をおく。

仮定 3 : W, J は体積のみに依存し、温度、磁場、系の磁気的狀態等々には、直接には依存しない。

系の体積変化についての上記の仮定の他に、われわれは、状態密度の形が + スピン・バンドと - スピン・バンドとで同じであること、一電子状態のエネルギー・レベルはそれへの電子の配置によっては変化しないということを前提としている。

1. 自由エネルギーへの体積変化の影響

一方向スピンについての状態密度を $\nu(\epsilon')$ とし、そのバンドを占める電子数を n' とするとき、バンドの底から測った化学ポテンシャル ζ' と n' との間には

$$n' = \int_0^\infty \nu(\epsilon') f\{(\epsilon' - \zeta')/kT\} d\epsilon' \quad (29)$$

という関係がある。この式は ζ' を n' および T の関数として与える式なので、上式であらわに $\zeta'(n')$ と書いておいた。 ϵ' はバンドの底から測った一電子状態のエネルギー、 f はフェルミ分布関数で $f(x) \equiv (e^x + 1)^{-1}$ である。 n' の微小変化 $\delta n'$ とそれに伴う ζ' の微小変化 $\delta \zeta'$ との間には

$$\delta n' = \delta \zeta' \int_0^\infty \left(\frac{\partial f\{(\epsilon' - \zeta')/kT\}}{\partial \zeta'} \right)_{\zeta' = \zeta'(n')} \nu(\epsilon') d\epsilon' \quad (30)$$

の関係があるから

$$\Delta \zeta(m') = \int_{n'_-}^{n'_+} \left[\int_0^\infty \left(\frac{\partial f\{W(x - \xi)/kT\}}{W \partial \xi} \right)_{\xi = \xi(n')} \nu(xW) W dx \right]^{-1} dn' \quad (31)$$

を得る。ここで $\epsilon' = xW$, $\zeta' = \xi W$ とおいた。また $m' = (n'_+ - n'_-)/2$ である。前述の仮定 2 は、

$$\nu(xW)W = \nu_0(xW)W_0 \quad (32)$$

の形にかくことができる。ここで添字0のついた量は系の体積が V_0 のときのもの、添字のつかぬものは体積が V のときのものである。(32)を(31)に代入して計算をすすめることにより、次のような有用な表式に到達することができる。

$$\frac{\Delta\zeta(m', T)}{W} = \frac{\Delta\zeta_0(m', W_0 T/W)}{W_0} \quad (33)$$

ΔF への体積変化の影響は、(28)から(33)を用いて、体積変化の1次の項まで考慮して、

$$\delta \Delta F = W' \left[\int_0^{m_0} \left\{ \frac{\Delta\zeta_0(m')}{W_0} - T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta\zeta_0(m')}{W_0} \right\} dm' - 2m_0^2 \frac{J'}{W'} \right] \delta V \quad (34)$$

となる。ここで $W' \equiv dW/dV$, $J' \equiv dJ/dV$ である。磁気体積効果に関係した諸物理量の計算の出発点になるのが上式(および(28))である。

2. 自発体積磁歪

熱力学的関係式

$$\Delta p(m, T) = -(\partial \Delta F / \partial V)_{T, M} \quad (35)$$

および(23)式($\omega_S = \kappa_M \Delta p$)を用いれば、自発体積磁歪に対して、表式

$$\omega_S = -\kappa_M W' \left[\int_0^{m_0} \left\{ \frac{\Delta\zeta_0(m')}{W_0} - T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta\zeta_0(m')}{W_0} \right\} dm' - 2m_0^2 \frac{J'}{W'} \right] \quad (36)$$

を得る。被積分関数の値は、状態密度の形と電子数が与えられたとき、 m' の関数として得ることができ(Appendix 参照)、積分の上限 m_0 は、さらに J_0 が与えられていれば、 $H=0$ のときの自由エネルギー極値の条件

$$\Delta\zeta(m_0) = 4m_0 J \quad (37)$$

から決められるから、パラメータ J_0/W_0 および J'/W' の値が与えられれば、各温度に対する ω_S (に比例する量、 $\omega_S/\kappa_M W'$)が計算できる。

3. 熱膨張係数への磁氣的寄与(異常熱膨張)

熱膨張係数への磁氣的寄与 r_{mag} は、 ω_S の温度微分で与えられる。

$$r_{\text{mag}} = \left(\frac{d\omega_s}{dT} \right)^{\text{eq}} \quad (38)$$

添字 eq は、系の磁化がつねにその温度での平衡値をとるような具合に系の状態を温度変化させたときの温度微分をとるべきであることを意味するために付けた。

4. 磁化の体積変化 (磁化の圧力変化, 強制体積磁歪)

熱力学的関係式 $M = -(\partial F / \partial H)_{T,V}$ を用いれば、体積変化に伴う磁化の変化は

$$\delta M = - \left(\frac{\partial \delta F}{\partial H} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \delta F}{\partial m} \right)_{T,V,m=m_0} \left(\frac{\partial m_0}{\partial H} \right)_{T,V} \quad (39)$$

で与えられる。

$$(\partial m_0 / \partial H)_{T,V} = \chi_{V_0}^* \quad (40)$$

とおけば、(34)を用いて

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M}{\partial V} \right)_T &= -W' \chi_{V_0}^* \left[\frac{\Delta \zeta_0(m_0)}{W_0} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \zeta_0(m_0)}{W_0} \right) - 4m_0 \frac{J'}{W'} \right] \\ &= -W' \chi_{V_0}^* \left[\frac{2\mu_B H}{W_0} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \zeta_0(m_0)}{W_0} \right) - 4m_0 \left\{ \frac{J'}{W'} - \frac{J_0}{W_0} \right\} \right] \quad (41) \end{aligned}$$

ここで、平衡状態における関係式

$$\Delta \zeta_0(m_0) = 4m_0 J_0 + 2\mu_B H \quad (37')$$

を用いた。 $H=0$ の極限で

$$\left(\frac{\partial m}{\partial V} \right)_T = \frac{W' \chi_{V_0}^*}{2\mu_B} \left[4m_0 \left\{ \frac{J'}{W'} - \frac{J_0}{W_0} \right\} + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \zeta_0(m_0)}{W_0} \right) \right] \quad (42)$$

大括弧の中の第2項および $\chi_{V_0}^*$ は状態密度の形と電子数および J_0 が与えられれば求めることができるから (Appendix 参照), $(\partial m / \partial V)_T / W'$ はパラメーター J_0 / W_0 および J' / W' の値が与えられれば計算できる。

磁化の圧力依存性は、圧縮率 κ_H を用いて、 $(\partial m / \partial p)_{H=0} = -V \kappa_H (\partial m / \partial V)_{T,H=0}$ から計算でき、また、強制体積磁歪は、 $(\partial m / \partial p)$ と熱力学関係式 $(\partial V / \partial H)_p = -2\mu_B$

$(\partial m / \partial p)_H$ によって結びつけられている。

5. Curie 温度およびその圧力変化

1 次の転移がおこる場合、転移温度 θ_1 は、 $H = 0$ のとき、 $\Delta F(\theta_1) = 0$ が成立つ温度としてあたえられる。あらわに書けば、

$$\int_0^{m_c} \Delta \zeta_0(m', \theta_1) dm' - 2m_c^2 J_0 = 0. \quad (43)$$

これから、状態密度の形と電子数と J_0 とが与えられれば、 θ_1 が決められる。 θ_1 の圧力変化は、(25) を用いて算出できる。すなわち右辺の ΔV は自発体積磁歪 ω_s ((36) 式) からたゞちに得られる。 ΔS は

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{V, H=0} = \int_0^{m_0} \frac{\partial}{\partial T} \Delta \zeta(m') dm' \quad (44)$$

で与えられるが、この被積分関数は状態密度の形と電子数が与えられれば計算でき、 J_0 が与えられれば積分の上限が決定されて ΔS が求められる。これらを用いて

$$\frac{\delta \theta_1}{p} = \frac{V_0 \omega_s}{\Delta S} \quad (45)$$

として、 θ_1 の圧力変化が得られる。

2 次の転移が起る場合、転移温度 θ_2 は $H = 0$ の極限で $\chi_{V_0}^*$ の発散する温度として得られる。あらわに書けば、Appendix で定義する関数 Φ を用いて

$$2\Phi_0^{(1)}(\zeta, \theta_2) J_0 = 1 \quad (46)$$

の成立つ温度として決められる。状態密度の形、電子数、 J_0 が与えられていれば、 θ_2 は上式から求められる。 θ_2 の圧力依存性は (25) 式の ΔV , $\Delta S \rightarrow 0$ の極限をとることにより、そして $\Delta V = \kappa_M V_0 \Delta p$ とおくことにより、 ΔF の表式 (28) (たゞし、 $H = 0$) および (34) を用いて

$$\frac{\delta \theta_2}{p} = -\theta_2 \left[1 - \frac{4 \left(\frac{J_0}{W_0} - \frac{J'}{W'} \right)}{\theta_2 \frac{d}{d\theta_2} \left\{ \frac{2}{W_0 \Phi_0^{(1)}(\zeta(\theta_2), \theta_2)} \right\}} \right] \quad (47)$$

を得る。ここで関係

$$\lim_{m_0 \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial m_0} \left(\frac{\Delta \zeta_0(m_0)}{W_0} \right) = \frac{4J_0}{W_0} = \frac{2}{W_0 \phi_0^{(1)}(\zeta(\theta_2), \theta_2)}$$

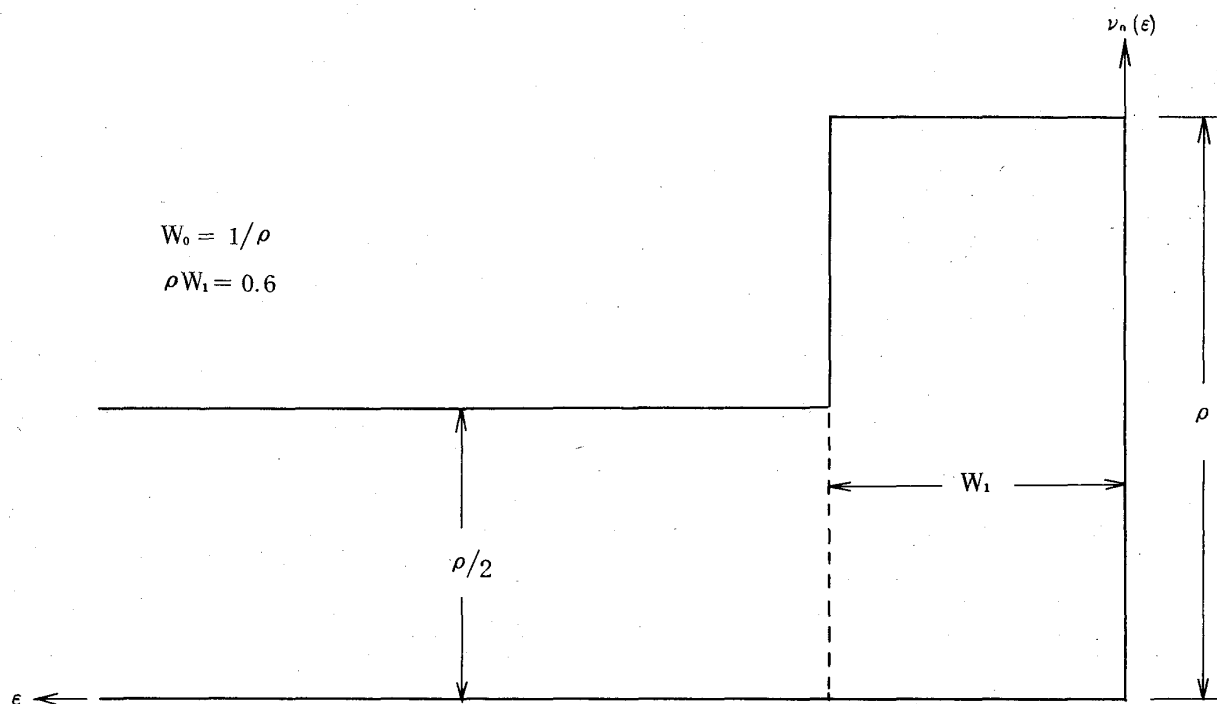
を用いた。(47)式第2項の分母は状態密度の形、電子数および θ_2 を知れば計算できる (Appendix 参照) から、所与のパラメーター J_0/W_0 および J'/W' の値を用いて $\delta\theta_2/p$ を得ることができる。

§ 4. 数値計算

1. 状態密度関数およびパラメーター値

数値計算に用いた状態密度関数とパラメーター値は、次の通りである。

状態密度関数は、第1図に示したような階段状のもので、



第1図 計算に用いた状態密度関数

$$\nu_0(\varepsilon) = \rho \quad : \quad 0 < \varepsilon \leq W_1$$

$$\nu_0(\varepsilon) = \rho/2 \quad : \quad W_1 < \varepsilon$$

$$\rho W_1 = 0.6 \text{ per atom per spin}$$

$$(W_0 \equiv 1/\rho)$$

$$\begin{cases} 0 < \epsilon \leq W_1 \text{ のとき } \nu_0(\epsilon) = \rho \\ \epsilon > W_1 \text{ のとき } \nu_0(\epsilon) = \rho/2 \\ \rho W_1 = 0.6 \text{ per atom per spin} \end{cases}$$

である。これは面心立方鉄属遷移金属の 3d バンドの特性を保持した最も簡単な状態密度関数である。なお、バンド巾の目安として

$$W_0 = 1/\rho$$

をとる。

パラメーター J_0/W_0 および J'/W' の値を

$$\begin{cases} J_0/W_0 = 0.91 \\ J'/W' = 0.75 \end{cases}$$

とえらぶ。 J_0/W_0 の値は、系の 3d hole 数を原子あたり n とするとき、 $n = n_c \equiv 2.0$ のとき（これは $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ に相当する、ただし 4s 電子数を原子あたり 0.6 として）、 $H = 0$ で $\Delta F(0^\circ\text{K}, V_0, N n_c \mu_B) = 0$ になるようにえらんだものである（ N は系の原子数）。 J'/W' の値は、 $n = 1.2$ ($\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ に相当) のとき $\omega_S(0^\circ\text{K}) = 0$ になるようにえらばれた。

これらは、以前の 0°K の計算^{1~3)} で用いたものと同じである。

2. Curie 温度およびその圧力依存性

Curie 温度の計算結果を第 2 図に示す。 $n \gtrsim 1.7$ で転移は 1 次の転移となる。Curie 温度の極大が $n = 1.37$ 付近にあらわれる。また $\theta(\text{max})/\theta(n=0.6) = 1.45$ がえられる。実験では Curie 温度の極大が $n = 1.4$ 弱のところであり、 $\theta(\text{max})/\theta(\text{Ni}) \approx 1.43$ である。⁶⁾ 計算結果は、相対的な Curie 温度の組成依存性については、実験結果を非常によく再現しているといえる。比熱の実験データ⁷⁾ から求めた状態密度⁷⁾ と比較して評価した $W_0 \sim 0.6 \text{ eV}$ を用いると $\theta_2(\text{max}) \sim 3000^\circ\text{K}$ となる。これは測定値⁶⁾ の約 3.3 倍である。

Curie 温度の圧力依存性（の符号を逆にしたもの）の計算結果も第 2 図に示されている。

$J'/W' = 0.75$ ととると、計算結果は

$$n < 1.55 \text{ で } \delta\theta/p > 0$$

$$n > 1.55 \text{ で } \delta\theta/p < 0$$

となる。実験では $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ のあたりで $\delta\theta/p = 0$ になっているが、⁸⁾ これに合うように、すなわち $n = 1.2$ で $\delta\theta/p = 0$ になるように J'/W' の値をきめると $J'/W' = 0.575$ となる。この値を用いて 0°K での ω_S を計算してみると ($4p = \omega_S/\kappa_M$)

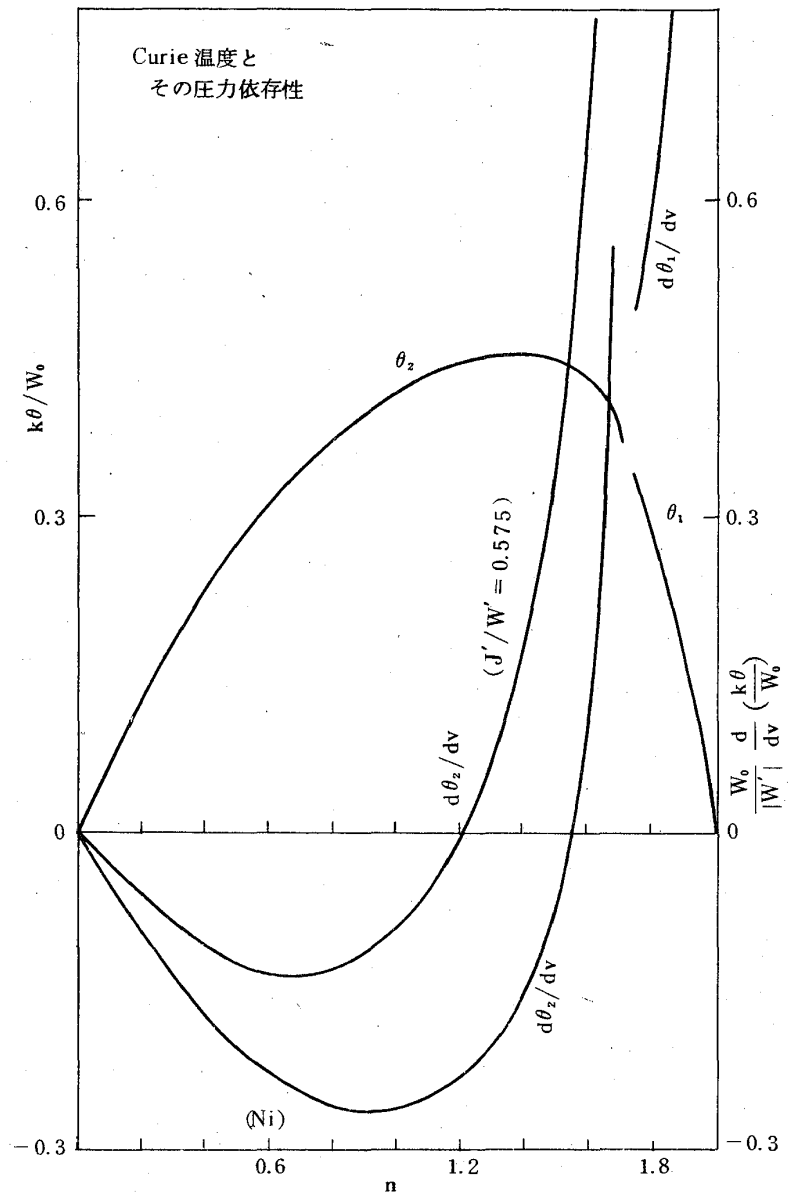
$$\frac{\Delta p (\text{Invar}; n=2.0)}{|\Delta p (\text{Ni}; n=0.6)|} \approx 50$$

となる。また、 0°K での ω_s は、
 $n = 0.826$ で0となる。

3. 強制体積磁歪または磁化の 圧力依存性

強性体積磁歪ないし磁化の圧力依存性については、たとえばNiで $T \sim 0.7\theta$ 付近でその符号が変るなど興味ある事実が観測されている。⁹⁾

われわれの計算は 0°K での飽和強磁性を想定しているために、 χ_{V0}^* が極めて小さくなり、したがって $\partial m / \partial V$ の計算値も極めて小さく、実験と比較しうるほどの結果はえられなかった。計算結果の諸特徴を列記しておけば、 $\partial m / \partial V$ の絶対値は温度が θ に近づくと共に急速に増大する。この高温での $\partial m / \partial V$ の符号は $n \leq 1.5$ では負であるが、 $n \geq 1.6$ では正になっている。 $n = 1.5$ の場合、 $T \sim 0.4\theta$ の所で低温での正から高温での負への符号の反転が見られる。 $n < 1.5$ なる他の n に対しても、 0°K 近傍では $\partial m / \partial V > 0$ のはずなので、²⁾ $T < \theta$ のどこかで符号が反転しているはずであるが、上述のように $\partial m / \partial V$ の絶対値が特に



第2図 Curie温度とその圧力依存性 横軸は原子あたりの電子数（またはhole数）。 θ_2, θ_1 と書いた曲線がそれぞれ2次および1次の相転移点の温度。 $d\theta_2/dv, d\theta_1/dv$ はそれぞれ θ_2, θ_1 の体積依存性の計算値。これは圧力依存性と符号が逆になるべき量である。 $J'/W' = 0.575$ ととったときの $d\theta_2/dv$ の計算結果も示してある。

低温できわめて小さくなるために、今回の数値計算では符号反転の温度をきちんと出すことはできなかった。

4. 自発体積磁歪

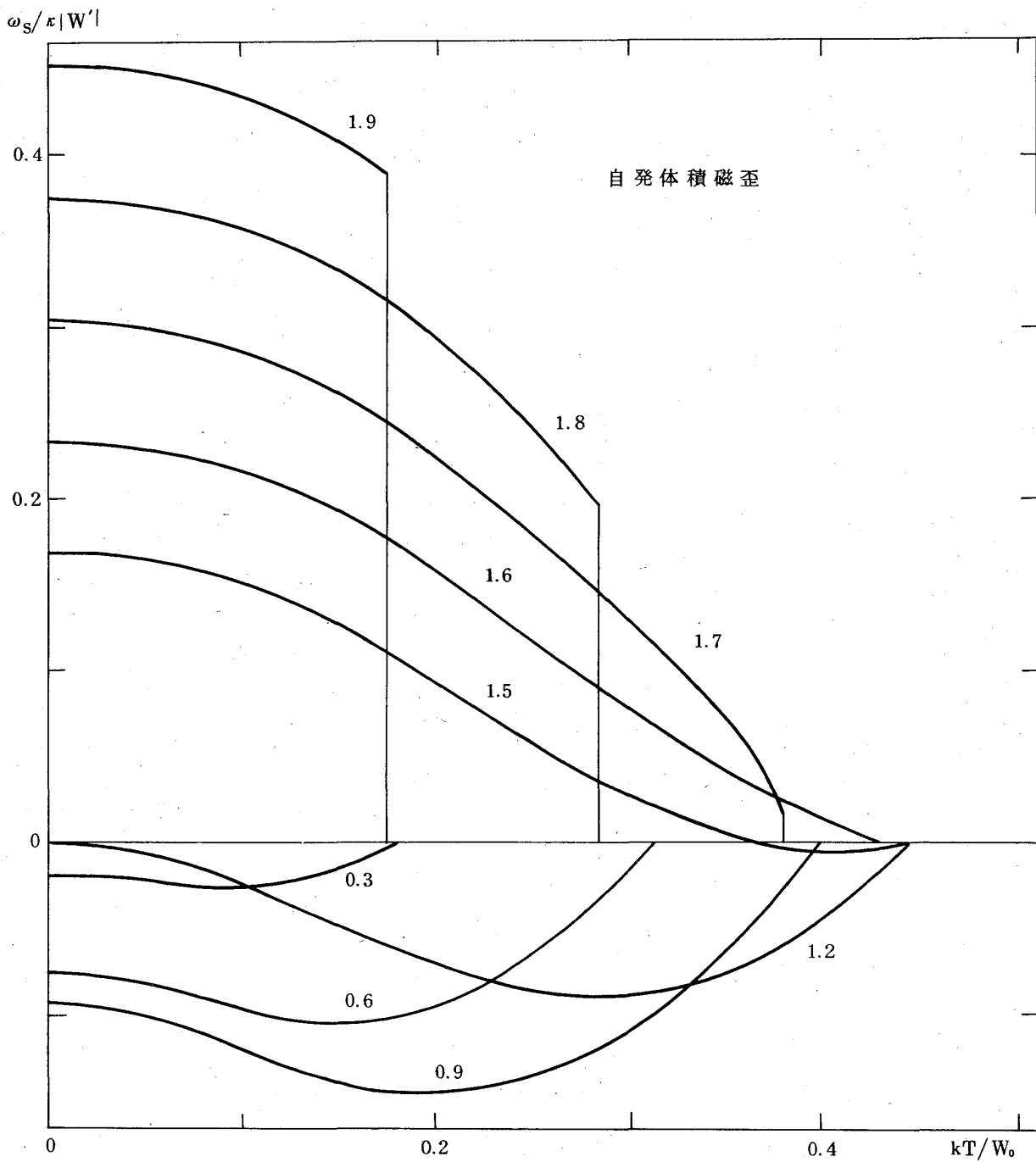
自発体積磁歪が温度とともにどう変るかを、いろいろの n に対して計算したものが第3図に示されている。 0°K での ω_s の組成依存性については、すでに以前の論文¹⁾で示してある。 $n \geq 1.7$ では強磁性の消失が1次の相転移としておこるため、 $\omega_s - T$ 曲線はその温度で突然断たれる。通常の2次の相転移として起る場合 ($n < 1.7$) には、 $\omega_s - T$ 曲線は $T = \theta$ で0となる。ただし、その勾配は一般に0ではない。

5. 熱膨張への磁氣的寄与

熱膨張係数への磁氣的寄与 γ_{mag} は ω_s を温度で微分することにより、得られる。いろいろの n に対して計算した γ_{mag} を第4図に示す。計算結果 — 特に n の大きな所のそれは、実験的に評価されたインバーでの熱膨張の異常部分¹⁰⁾ とかなり似た形をしている。こころみに $n = 1.6$ のときの $\gamma_{\text{mag}}(\text{max})$ を $\kappa_M \sim 10^{12} \text{ cm}^3/\text{erg}$, $-W'/W \sim 10^{22} \text{ cm}^3$ を用いて評価してみると $\gamma_{\text{mag}}(\text{max}) \sim -1 \times 10^6 \text{ deg}^{-1}$ となり、これはインバーでの観測値¹⁰⁾ より1桁半ほど小さい。これは一つには Curie 温度の計算値が高すぎることによっている(実験値の3~4倍)。あるいはバンド巾が広すぎるのかも知れない。また J'/W' の値が大きすぎるのかも知れない。

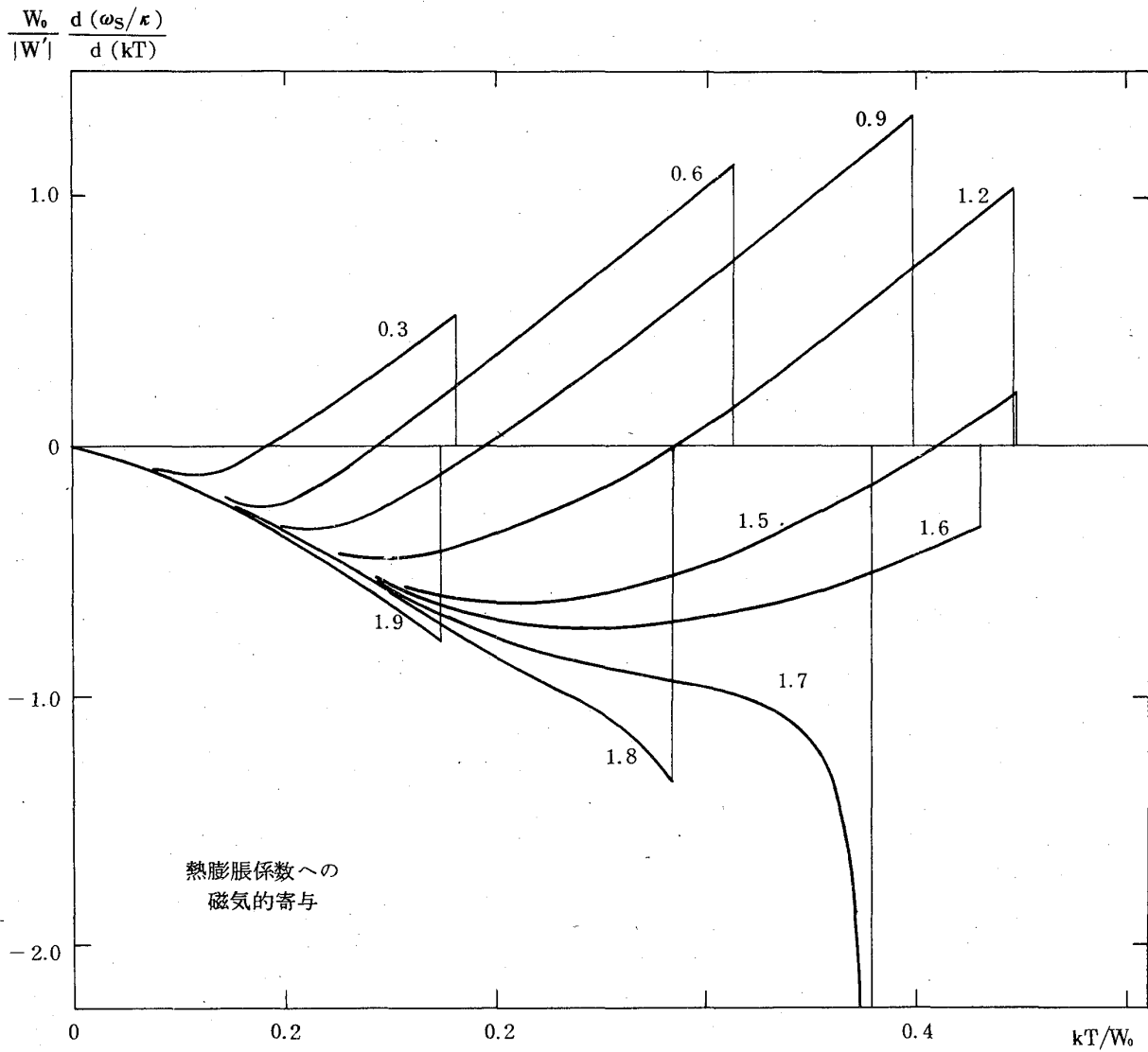
$J'/W' = 0.75$ を用いると、図にみられるように、 $n = 1.2$ のときにも $T = \theta$ での熱膨張係数にとびがあらわれる。しかし、前述 (§ 4.2) の $J'/W' = 0.575$ を用いると、 $n = 1.2$ で θ での膨張係数のとびはなくなる。また熱膨張への磁氣的寄与の曲線は、第4図に示したものより、全体的に下へ下る。

一般に異常熱膨張は、 θ 近傍でそれが正のとき θ の所で鋭いピークがあらわれ、 θ 近傍でそれが負のときにはむしろなだらかであることに注目すべきである。これは fcc Fe-Ni 系で観測されている事実と一致している。



第3図 自発体積磁歪

横軸は温度。各曲線につけた数値は原子あたりの電子数（または hole数）をあらわす。
 $n \geq 1.7$ では1次の相転移として強磁性が消失するため、温度 θ_1 で自発体積磁歪が有限値から0へとぶ。



第4図 熱膨脹への磁氣的寄与

横軸は温度。各曲線につけた数値は原子あたりの電子数（または hole 数）をあらわす。
温度 θ_2 または θ_1 で有限値から 0 へとぶ。

Appendix

状態密度 $\nu(\epsilon)$ が与えられたとき, 関数 $\phi_i(\zeta, T)$ および $\phi_i^{(n)}(\zeta, T)$ を

$$\left. \begin{aligned} \phi_i(\zeta, T) &= \int_0^\infty \epsilon^i \nu(\epsilon) f\left(\frac{\epsilon - \zeta}{kT}\right) d\epsilon \\ \phi_i^{(n)}(\zeta, T) &= \frac{\partial^n}{\partial \zeta^n} \phi_i(\zeta, T) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A. 1})$$

で定義する。ここで $f(x) \equiv (e^x + 1)^{-1}$. あらわに書けば

$$\left. \begin{aligned} \phi_i(\zeta, T) &= \int_0^\infty \frac{\epsilon^i \nu(\epsilon)}{(A+1)} d\epsilon \\ \phi_i^{(1)}(\zeta, T) &= \left(\frac{1}{kT}\right) \int_0^\infty \frac{\epsilon^i A \nu(\epsilon)}{(A+1)^2} d\epsilon \\ \phi_i^{(2)}(\zeta, T) &= \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \int_0^\infty \frac{\epsilon^i A(A-1) \nu(\epsilon)}{(A+1)^3} d\epsilon. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A. 2})$$

等々, ここで $A \equiv \exp\left(\frac{\epsilon - \zeta}{kT}\right)$.

$\phi_i^{(n)}$ の温度での偏微分について

$$\frac{\partial \phi_i^{(n)}(\zeta, T)}{\partial T} = \frac{1}{T} \left[\phi_{i+1}^{(n+1)}(\zeta, T) - \zeta \phi_i^{(n+1)}(\zeta, T) - n \phi_i^{(n)}(\zeta, T) \right] \quad (\text{A. 3})$$

の関係が成立つ。また, ζ は T の関数として,

$$n'_\sigma = \phi_0(\zeta, T) \quad (\text{A. 4})$$

の解として得られる。ここで n'_σ は当該スピン・バンドの中の電子数である。この式を T で微分して

$$\zeta - T \frac{d\zeta}{dT} = \phi_1^{(1)}(\zeta, T) / \phi_0^{(1)}(\zeta, T) \quad (\text{A. 5})$$

を得る。したがって (A. 3) (A. 5) より

$$\frac{d}{dT} \phi_i^{(n)}(\zeta, T) = \frac{1}{T} \left[\phi_{i+1}^{(n+1)}(\zeta, T) - \frac{\phi_i^{(1)}(\zeta, T) \phi_i^{(n+1)}(\zeta, T)}{\phi_0^{(1)}(\zeta, T)} - n \phi_i^{(n)}(\zeta, T) \right] \quad (\text{A. 6})$$

を得る。

本文の (36), (42), (47) 等であられる温度での微分は, すべてこの Appendix 中の温度での全微分に対応したものである。n と m' とを与えれば, n' ₊ と n' ₋ とが定まるから, (A. 4), (A. 5), (A. 6) 等を用いて必要な関数または被積分関数をすべて算出することができる。

文 献

- 1) A.Katsuki, K.Terao : J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 1109.
- 2) K.Terao, A.Katsuki : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 321.
- 3) K.Terao, A.Katsuki : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 826.
- 4) E.Tatsumoto, T.Okamoto, H.Fujii, J.Ishida : J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 212.
- 5) E.Tatsumoto, T.Okamoto, S.Ishida, J.Ishida : J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 950.
- 6) J.Crangle, G.C.Hallam : Proc. Roy. Soc. A272 (1963) 119.
- 7) M.Shimizu, T.Takahashi, A.Katsuki : J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 801.
- 8) L.Patrick : Phys. Rev. 93 (1954) 384.
- 9) H.Tange, T.Tokunaga : J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 554.
- 10) G.K.White : Proc. Phys. Soc. 86 (1965) 159.